

UNIVERSITI TEKNOLOGI MALAYSIA

BORANG PENGESAHAN
LAPORAN AKHIR PENYELIDIKAN

TAJUK PROJEK : Preparation and Characterization of Polymer Electrolyte
for Lithium Battery Based on Natural Rubber

Saya Jamil bin Yusof
(HURUF BESAR)

Mengaku membenarkan Laporan Akhir Penyelidikan ini disimpan di Perpustakaan Universiti Teknologi Malaysia dengan syarat-syarat kegunaan seperti berikut :

1. Laporan Akhir Penyelidikan ini adalah hakmilik Universiti Teknologi Malaysia.
2. Perpustakaan Universiti Teknologi Malaysia dibenarkan membuat salinan untuk tujuan rujukan sahaja.
3. Perpustakaan dibenarkan membuat penjualan salinan Laporan Akhir Penyelidikan ini bagi kategori TIDAK TERHAD.
4. * Sila tandakan (/)

☐

SULIT

(Mengandungi maklumat yang berdarjah keselamatan atau kepentingan Malaysia seperti yang termaktub di dalam AKTA RAHSIA RASMI 1972).

☐

TERHAD

(Mengandungi maklumat TERHAD yang telah ditentukan oleh Organisasi/badan di mana penyelidikan dijalankan).

☒

TIDAK
TERHAD


TANDATANGAN KETUA PENYELIDIK

JAMIL BIN YUSOF

PROF. MADYA

Jabatan Kimia

Fakulti Sains

Universiti Teknologi Malaysia

Sekudat, Johor
Nama & Cop Ketua Penyelidik

Tarikh : 29/3/2004

CATATAN : * Jika Laporan Akhir Penyelidikan ini SULIT atau TERHAD, sila lampirkan surat daripada pihak berkuasa/organisasi berkenaan dengan menyatakan sekali sebab dan tempoh laporan ini perlu dikelaskan sebagai SULIT dan TERHAD.

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF POLYMER
ELECTROLYTE FOR LITHIUM BATTERY BASED ON
NATURAL RUBBER

(PENYEDIAAN DAN PENCIRIAN TERHADAP ELEKTROLIT
POLIMER BAGI BATERI LITIMUM BERASASKAN KEPADA
GETAH ASLI SEMULAJADI)

Jamil Bin Yusof

Research Vote No :
71887

Jabatan Kimia
Fakulti Sains
Universiti Teknologi Malaysia

2003

Dedikasi

Sekalung terima kasih diucapkan kepada RMC (Pusat Pengurusan Penyelidikan) kerana memberi peluang kepada saya untuk menjalankan projek ini dengan jayanya.

Ucapan terima kasih juga ditujukan kepada Amrec Sirim Kedah, Fakulti Sains, Jabatan Kimia, pembantu makmal analisis permukaan, pembantu makmal Am 3 dan pembantu makmal FTIR telah memberi kerjasama yang sepenuhnya dalam menyempurnakan projek ini.

Tidak dilupakan juga ucapan terima kasih yang tidak terhingga kepada semua pihak yang terlibat secara langsung atau tidak langsung dalam menjayakan projek ini.

Sekian terima kasih

ABSTRAK

Elektrolit polimer yang berasaskan kepada polivinil klorida (PVC) dan getah asli epoksi telah dikaji. PVC merupakan hos utama dalam pembentukkan elektrolit polimer, sementara getah asli epoksi sebagai ko-polimer. Bahan pemplastik seperti metil format (MF) turut dicampurkan ke dalam elektrolit polimer yang dihasilkan. Kumpulan getah asli epoksi yang dikaji ialah getah asli epoksi-50 (ENR-50). Teknik penuangan digunakan dalam penghasilan filem elektrolit polimer hasil daripada campuran polimer sintetik dan polimer semulajadi yang didopkan dengan litium perklorat (LiClO_4) dan litium trifat (LiCF_3SO_3). Kajian keserasian antara bahan campuran polimer dan garam litium adalah penting dalam menentukan komposisi yang sesuai bagi penghasilan elektrolit polimer yang berkonduksi. Antara kaedah-kaedah yang digunakan dalam penyelidikan ini ialah teknik impedans yang menentukan kekonduksian filem elektrolit polimer pada suhu 25°C . Kekonduksian ionik yang diperolehi bagi polimer elektrolit yang didopkan dengan LiClO_4 adalah $4.09 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$ sementara bagi polimer yang didopkan dengan LiCF_3SO_3 adalah pada 1.60×10^{-7} . Teknik DSC digunakan untuk menentukan suhu peralihan kaca bagi filem elektrolit polimer yang dihasilkan. Di samping itu, pencirian menggunakan teknik SEM adalah untuk mengkaji struktur morfologi yang hadir dalam filem elektrolit polimer.

SENARAI RAJAH

NO. RAJAH	TAJUK	MUKA SURAT
1.1	Plot kompleks impedans bagi suatu elektrolit polimer	7
1.2	Plot kompleks impedans bagi elektrolit polimer	7
1.3	Struktur polivinil klorida	8
1.4	Struktur bagi getah asli epoksi-50	9
2.1	Carta alir metodologi penyelidikan dilakukan	12
2.2	Glove box	13
2.3	Lakaran peralatan Frequency Response Analyzer (FRA)	16
2.4	Gambarajah skematik spektrofotometer inframerah	17
2.5	Gambarajah peranti yang digunakan dalam teknik DSC	18
3.1	Spektrum IR bagi campuran polimer	20
3.2	Plot impedans bagi sampel G	23
3.3	SEM bagi ENR-50 dan PVC	25
3.4	SEM bagi sampel C dengan pembesaran 1000×	26
3.5	SEM bagi sampel E dengan pembesaran 1000×	26
3.6	SEM bagi sampel H dengan pembesaran 500×	27
3.7	Plot impedans bagi sampel M	29
3.8	SEM bagi sampel J dengan pembesaran 1000 ×	32
3.9	SEM bagi sampel N dengan pembesaran 1000×	32

SENARAI JADUAL

NO. RAJAH	TAJUK	MUKA SURAT
2.1	Peratusan polimer elektrolit yang disediakan pada peringkat permulaan	13
2.2	Menunjukkan komposisi elektrolit polimer yang disediakan dengan mendopkan LiClO_4	15
2.3	Menunjukkan komposisi elektrolit polimer yang disediakan dengan mendopkan garam LiCF_3SO_3	15
3.1	Suhu peralihan kaca (T_g) diperolehi berdasarkan peratusan campuran PVC dan ENR-50	21
3.2	Ketebalan elektrolit polimer yang dihasilkan	23
3.3	Nilai konduktiviti ionik bagi elektrolit polimer yang mengandungi LiClO_4	24
3.4	Suhu peralihan kaca (T_g) bagi sampel yang didop dengan LiClO_4	28
3.5	Ketebalan elektrolit polimer yang didopkan LiCF_3SO_3	29
3.6	Nilai kekonduksian ionik bagi elektrolit polimer yang mengandungi LiCF_3SO_3	30
3.7	Suhu peralihan kaca (T_g) bagi sampel yang didop dengan LiCF_3SO_3	31

DAFTAR SINGKATAN/ SIMBOL/ ISTILAH

A.C	-	Arus ulang alik
D.C	-	Arus terus
DMC	-	Dimetil karbonat
DSC	-	Kalorimetri imbasan perbezaan
EC	-	Etilena karbonat
ENR-50	-	Getah asli epoksi-50
FTIR	-	Spektroskopi inframerah transformasi fourier
LiCF_3SO_3	-	Litium triflat
LiClO_4	-	Litium perklorat
MF	-	Metil format
PAN	-	Poliakril nitril
PC	-	Propilena karbonat
PVC	-	Polivinil klorida
SEM	-	Mikroskopi imbasan elektron
T_g	-	Suhu peralihan kaca
THF	-	Tetrahidrofur

KANDUNGAN

BAB	PERKARA	MUKA SURAT
-----	---------	------------

BAB I	PENDAHULUAN	
--------------	--------------------	--

1.1	Pengenalan	1
1.2	Jenis-jenis Polimer Konduktor	
1.2.1	Polimer Konduktor Ionik	2
1.2.2	Polimer Konduktor Elektronik	3
1.3	Elektrolit Polimer	3
1.4	Kriteria-kriteria Pemilihan Bahan Berpolimer	4
1.5	Kekonduksian Elektrolit Polimer	6
1.6	Polivinil klorida (PVC)	8
1.7	Getah Asli Epoksi	9
1.8	Kenyataan Masalah	9
1.9	Objektif Penyelidikan	10

BAB II	METODOLOGI PENYELIDIKAN	
---------------	--------------------------------	--

2.1	Pengenalan	11
2.2	Bahan Kimia	13
2.3	Penyediaan Elektrolit Polimer	13

2.4	Langkah Berjaga-jaga	16
2.5	Ujian Kekonduksian Ionik	16
2.6	Pencirian Sampel	17
2.6.1	Analisis FTIR	17
2.6.2	Analisis SEM	18
2.6.3	Teknik DSC	18

BAB III KEPUTUSAN DAN PERBINCANGAN

3.1	Pengenalan	19
3.2	Kajian Kerasian Terhadap Elektrolit polimer	19
3.3	Kajian Kekonduksian Ionik	22
3.3.1	Kekonduksian Ionik bagi Elektrolit Polimer yang didopkan LiClO_4	22
3.3.2	Kekonduksian Ionik bagi Elektrolit Polimer yang didopkan LiCF_3SO_3	28

BAB IV KESIMPULAN DAN CADANGAN

4.1	Kesimpulan	33
4.2	Cadangan	34

BAB V RUJUKAN 35

BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Pengenalan

Elektrolit polimer merupakan bidang sains yang merangkumi aspek elektrokimia, polimer sains, kimia organik dan kimia tak organik. Sejak dua dekad yang lalu, modifikasi ke atas elektrolit polimer giat dilakukan supaya menghasilkan suatu kelas polimer berkonduksi. Wright (1973) merupakan orang yang pertama mengkaji bidang tersebut. Beliau mendapati bahawa kompleks PEO-Na menunjukkan nilai kekonduksian ionik. Ramai penyelidik telah mecebur diri dan giat melakukan penyelidikan dalam bidang elektrolit polimer hasil daripada pertemuan Wright.

Walau bagaimanapun pemerhatian ditumpukan kepada beberapa garam natrium dan litium sahaja dalam pembentukan elektrolit polimer untuk kepentingan kegunaan komersial. Armand (1978) mencadangkan bahawa elektrolit polimer adalah sesuai digunakan dalam sel elektrokimia, alat pemapar, alat pengesan dan sumber kuasa bagi menggantikan penggunaan berasaskan cecair elektrolit. Penggunaan yang berasaskan cecair dalam sesuatu peranti elektronik telah menimbulkan masalah-masalah seperti pengkakisian yang disebabkan oleh tindak balas antara pelarut kuat dengan bekas, kandungan cecair tersebut adalah bersifat toksik dan mudah bakar.

Memandangkan permintaan terhadap elektrolit polimer bertambah maka penyelidikan terhadap polimer seperti PAN (Edmonson et al, 1996), PMMA (Sekhon

et al, 1998) dan PVC (Langmaier et al, 1997) sebagai hos dalam sistem elektrolit giat dilakukan. Antara organisasi-organisasi yang giat melakukan penyelidikan dalam bidang tersebut adalah USABC di USA, NEDO di Jepun and JOULE di Eropah.

1.2 Jenis-jenis Polimer Konduksi

Polimer konduksi boleh dikelaskan kepada dua kumpulan polimer iaitu polimer konduksi ionik dan polimer konduksi elektronik.

1.2.1 Polimer Konduksi Ionik

Polimer jenis ini mengandungi kation atau anion yang bebas bergerak dan bertindak sebagai konduksi dalam medium elektrolit polimer. Kekonduksian ionik sesuatu polimer bergantung kepada kehadiran kepekatan dan mobiliti sesuatu ion. Polimer konduksi ionik terhasil apabila penambahan bahan tak organik atau bahan organik ke dalam polimer tersebut (Gray, 1987). Polimer konduksi ionik dikelaskan berdasarkan kepada fasa medium tertentu.

Antaranya ialah elektrolit polimer, elektrolit gel dan polielektrolit. Elektrolit polimer adalah dalam fasa pepejal dan dihasilkan dengan cara melarutkan bahan tak organik ke dalam sesuatu matriks polimer. Bahan tak organik seperti natrium klorida (NaCl), lithium perklorat (LiClO_4) yang boleh berkoordinat dengan sesuatu matriks polimer yang tertentu bagi membentuk struktur rangkaian makro molekul (Gray, 1990).

Elektrolit gel adalah dalam bentuk gel di mana pergerakan ion adalah berdasarkan kepada domain pelarut yang hadir mengelilingi polimer. Sementara polielektrolit adalah berupa fasa akueus dengan melarut sesuatu polimer ionik dalam medium berakueus.

1.2.2 Polimer Konduksi Elektronik

Polimer konduksi elektronik merupakan polimer yang mengalirkan elektron di sepanjang rantai polimer. Kekonduksian arus elektrik boleh berlaku pada polimer konduksi ini apabila terdapat lebih elektron yang bergerak di sepanjang rantai polimer di mana dengan syarat satu atom hidrogen harus dikeluarkan pada setiap rantai karbon (Holliday, 1975). Jadi, sesuatu polimer yang bersifat konduksi elektronik harus mempunyai ikatan yang berkonjugatan di sepanjang rantai. Antara polimer yang bersifat konduksi elektrolit ialah poliasetilena.

1.3 Penggunaan Elektrolit Polimer

Satu alternatif bagi menggantikan elektrolit cecair yang banyak menimbulkan masalah ialah melalui penggunaan elektrolit polimer pepejal iaitu hasil daripada gabungan antara garam litium dalam matriks polimer yang berbentuk filem. Elektrolit polimer ini boleh digunakan sebagai bahan pemisah dalam komponen elektronik khusus dalam sistem bateri litium. Namun begitu elektrolit polimer mempunyai nilai konduktiviti ionik yang rendah dan nombor perpindahan litium ion yang rendah berbanding dengan elektrolit cecair.

Penggunaan elektrolit polimer telah meningkatkan keselamatan sistem bateri kerana bahan ini adalah kurang reaktif dengan bahan litium. Antara kelebihan yang lain ialah elektrolit polimer ini dapat beroperasi pada suhu yang tinggi iaitu antara 60-100°C dan mempunyai sifat yang fleksibel di mana elektrolit polimer boleh dibentuk mengikut kehendak rekaan. Jangka hayat bagi bateri litium turut dapat ditingkatkan menerusi penggunaan elektrolit polimer (David Linden, 1995).

Kelebihan penggunaan elektrolit polimer dalam bateri litium sebagai bahan komponen elektrolit ialah keupayaannya memberi ketumpatan tenaga yang lebih tinggi berbanding dengan bateri litium-ion yang menggunakan elektrolit cecair sebagai bahan komponen elektrolit (Gauthier et al, 1989).

Pada peringkat permulaannya, polimer yang mempunyai berat molekul yang tinggi seperti polietilena oksida (PEO) dan garam litium seperti litium perklorat (LiClO_4) dan litium triflat (LiCF_3SO_3) digunakan. Elektrolit PEO-garam litium ini mempunyai sifat mekanikal yang baik tetapi nilai konduktivitinya rendah dengan nilai 10^{-8} S/cm pada suhu 20°C (David Linden, 1995).

Pengubahsuaian terhadap struktur PEO supaya berbentuk sikat dan kombinasi antara garam-garam litium telah memberi peningkatan dalam nilai konduktiviti ionik dengan nilai 10^{-5} S/cm. Tetapi, elektrolit polimer jenis ini mempunyai sifat mekanikal yang kurang memuaskan (David Linden, 1995).

Walaupun modifikasi dilakukan terhadap matriks polimer tersebut, tetapi nilai konduktiviti bagi elektrolit polimer ini didapati masih kurang berbanding dengan elektrolit cecair. Untuk menandingi nilai konduktiviti elektrolit cecair, elektrolit polimer ditambahkan dengan bahan pemplastik.

Elektrolit polimer turut menunjukkan potensinya dalam aplikasi beberapa peralatan elektrokimia. Antaranya ialah sebagai peralatan elektrokromik yang berasaskan kepada perubahan warna, sebagai pengesan elektrokimia yang berasaskan teknik interaksi secara elektrik dan kimia, sebagai sel foto elektrokimia (Vincent, 1992).

1.4 Kriteria-kriteria Pemilihan Bahan Berpolimer

Antara ciri-ciri yang harus dimiliki oleh sesuatu polimer untuk berfungsi sebagai hos dalam sesuatu elektrolit polimer ialah (David Linden, 1995):

1. mempunyai atom atau kumpulan atom yang cukup untuk menderma elektron supaya boleh berlaku pembentukan ikatan koordinatan dengan kation.
2. mempunyai halangan yang kecil terhadap pemutaran ikatan supaya pergerakan bahagian ikatan polimer boleh berlaku.

3. mempunyai jarak yang sesuai antara pusat koordinat kerana ini adalah penting dalam pembentukan ikatan ion multi intrapolimer.
4. mempunyai suhu peralihan kaca yang rendah.

Antara polimer yang memenuhi ciri-ciri tersebut ialah PEG, PMMA (Sekhon, 1998), dan PEO (David linden, 1995). Polimer tersebut telah menunjukkan nilai konduktiviti yang baik apabila didopan dengan garam litium.

Jadi, sistem polimer-garam mungkin berbentuk amorfus, kristal ataupun amorfus-kristal bergantung kepada jenis garam, polimer dan keadaan penyediaan. Pemindahan ion akan berlaku pada polimer bersifat amorfus sementara bagi polimer kristal pula pemindahan ion akan berkurang. Jadi, fasa medium amorfus bagi sesuatu elektrolit polimer filem adalah menunjukkan konduktiviti yang tinggi berbanding dengan fasa medium kristal bagi elektrolit polimer filem.

Pemilihan penggunaan elektrolit polimer sebagai bahan komponen elektrolit dalam sistem bateri litium cas semula adalah kritikal. Elektrolit tersebut mesti memenuhi ciri-ciri seperti berikut (David Linden, 1995):

- kekonduktiviti ionik yang baik ($>10^{-4}$ S/cm daripada suhu -40 hingga 90°C) untuk meminimumkan rintangan dalaman.
- mencapai keserasian bagi nombor pemindahan ion litium. (dihadkan kepada pengutuban kepekatan)
- mempunyai voltan elektrokimia yang luas. (0-5 V)
- kestabilan terma yang baik (sehingga 90°C)
- sesuai dengan komponen sel yang lain.

1.5 Kekonduksian Elektrolit Polimer

Elektrolit polimer menunjukkan kekonduksian ioniknya kerana kehadiran spesies-spesies seperti ion-ion bercas dan elektron yang bersifat konduksi. Kekonduksian diukur dalam unit S/cm atau $\text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Persamaan kekonduksian σ bagi sesuatu elektrolit polimer adalah seperti berikut:

$$\sigma(T) = \sum \eta_i q_i \mu_i \quad (1.1)$$

dengan;

η_i = kuantiti cas pembawa bagi ion jenis I

q_i = cas ion pembawa

μ_i = mobiliti cas pembawa

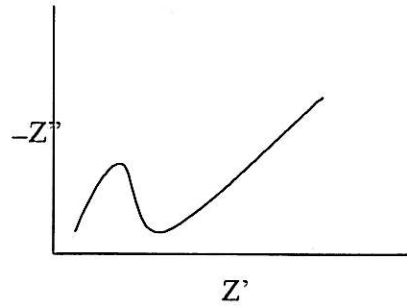
Kekonduksian elektrolit polimer boleh diukur menggunakan arus ulang-alik (AC) atau arus terus (DC). Arus ulang-alik (AC) banyak digunakan dalam pengukuran kekonduksian sesuatu elektrolit polimer. Dalam arus ulang-alik, ion bergerak pada satu arah yang tertentu pada kitaran pertama dan pada kitaran kedua pula ia bergerak pada arah berlawanan.

Dalam kajian AC, nisbah voltan terhadap arus memberi nilai impedans yang diberi unit ohm. Z merupakan fungsi frekuensi, dan diberi simbol $Z(\omega)$. Impedans terbahagi kepada dua bahagian iaitu impedans sebenar, Z' dan impedans khayalan Z'' yang merupakan kuantiti kompleks. Z' dan Z'' berhubung kait dengan Z melalui persamaan seperti berikut:

$$Z(\omega) = Z' - jZ'' \quad (1.2)$$

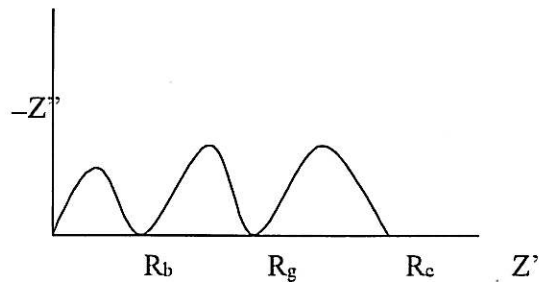
Di mana Z'' sentiasa melibatkan j iaitu $\sqrt{-1}$.

Plot kompleks impedans bagi sesuatu elektrolit polimer sering tidak menunjukkan semibulatan seperti teori yang ditunjukkan dalam Rajah 1.



Rajah 1.1: Plot kompleks impedans bagi suatu elektrolit polimer

Plot kompleks impedans juga menunjukkan tiga semibulatan di mana hasil daripada rintangan pukal (R_b), rintangan sempadan butiran (R_g) dan rintangan antara muka elektrod-elektrolit (R_c) seperti ditunjukkan dalam Rajah 2.



Rajah 1.2: Plot kompleks impedans bagi elektrolit polimer

Daripada plot kompleks impedans, nilai rintangan pukal (R_b) boleh ditentukan berdasarkan semibulatan dan ekor yang diperolehi. Nilai kekonduksian dikira berdasarkan persama berikut:

$$\sigma = \frac{l}{R_b A} \quad (1.3)$$

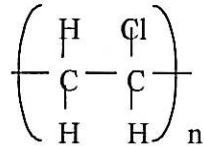
dengan:

l = ketebalan sampel

A = luas permukaan sampel yang bersentuhan dengan elektrod

1.6 Polivinil Klorida (PVC)

Polivinil klorida (PVC) adalah polimer yang terdiri daripada unit-unit ulangan vinil klorida. Polimer ini dihasilkan melalui keadaah pempolimeran. Rajah 3 menunjukkan struktur polivinil klorida.



Rajah 1.3: Struktur polivinil klorida

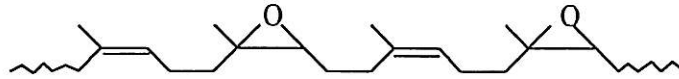
PVC menunjukkan kekonduksian yang sangat rendah dengan nilai lebih kurang 10^{-8} S/cm pada suhu bilik tanpa didopkan dengan sebarang bahan tak organik. Antara kajian modifikasi dilakukan terhadap PVC supaya kekonduksiannya dapat ditingkatkan ialah menerusi penambahan satu atau lebih garam litium seperti litium triflat (LiCF_3SO_3), litium perklorat (LiClO_4) dan litium nitrat (LiNO_3). Pengkopolimeran dengan beberapa polimer seperti polivinil asetat (PVA), polietilena oksida (PEO) dan poliakril nitril (PAN). Penambahan bahan pemplastik seperti dimetil karbonat (DMC), etilena karbonat (EC) dan propilena karbonat (PC) (Langmaier et al., 1997).

Polimer ini adalah sensitif kepada wap air, cahaya, oksigen dan suhu. Pendedahan kepada faktor tersebut akan menyebabkan perubahan secara fizikal. Antara perubahannya ialah warna polimer akan menjadi semakin gelap dan semakin rapuh. Ini disebabkan oleh proses penyahklorinan polimer dan proses pengoksidaan berlaku. Kegunaan komersial bagi PVC adalah dalam pembuatan barangan plastik, penebat wayar, kabel elektrik dan sebagainya.

PVC merupakan jenis polimer daripada kumpulan amorfus. Antara sifat-sifat fizikal yang dimiliki oleh PVC ialah mempunyai nilai suhu peralihan kaca yang rendah iaitu pada suhu 82°C yang dapat membantu dalam kajian kekonduksian ion. PVC turut memiliki sifat elastik dan fleksibel yang tinggi akan memberi kesan penyentuhan yang baik terhadap elektrod katod dan anod dalam sistem bateri.

1.7 Getah Asli Epoksi

Dalam kajian ini, getah asli epoksi-50 dan getah asli epoksi-60 dipilih sebagai bahan polimer semulajadi dalam penyediaan elektrolit polimer.



Rajah 1.4: Sturktur bagi getah asli epoksi-50

Polimer semulajadi ini akan dicampurkan dengan polimer sintetik supaya menghasilkan filem elektrolit polimer. Pemilihan getah asli sebagai bahan ko-polimer dalam elektrolit polimer kerana mempunyai suhu peralihan kaca yang rendah iaitu -43°C . Getah asli ini mempunyai sifat elastomer dan elastik yang baik pada suhu bilik. Jadi, ia akan memberi sentuhan yang baik antara permukaan elektrod dalam bateri. Memandangkan Malaysia merupakan negara yang mempunyai banyak bahan mentah ini, maka wajarlah penyelidikan dilakukan demi mengeksploitasi sepenuhnya bahan mentah ini.

1.8 Kenyataan Masalah

Masih terdapat masalah-masalah yang perlu diatasi walaupun banyak kajian dilakukan terhadap peningkatan keupayaan elektrolit polimer sebagai peranti elektrokimia. Antara masalah yang perlu ditangani ialah:

- Menghasilkan elektrolit polimer yang mempunyai nilai ketumpatan cas yang tinggi. Kekonduksian ionik adalah bergantung kepada kepekatan garam litium yang didopkan ke dalam sesuatu elektrolit polimer. Akan tetapi kepekatan ion yang tinggi akan menyebabkan penyatuan semula ion berlaku. Jadi, kepekatan garam litium didopkan harus pada tahap optimum dan keserasian dengan sesuatu elektrolit polimer yang digunakan (Vincent, 1989).

- Menghasilkan elektrolit polimer yang dapat beroperasi pada suhu yang lebih rendah (0°C hingga -40°C) dalam sesuatu sistem bateri. Supaya nilai kekonduksian ionik bagi sesuatu elektrolit polimer pada suhu 25°C dapat dikekalkan pada takat beku (Gauthier et al., 1989).
- Menghasilkan suatu elektrolit polimer di mana hanya satu ion sama ada kation atau anion berfungsi sebagai pengalir ionik bergantung kepada keperluan penggunaan dalam sistem peranti elektrokimia. Seperti hanya kation Li^{+} sahaja diperlukan dalam sistem bateri litium.

1.9 Objektif Penyelidikan

Setelah kajian literasi dilakukan dalam bidang elektrolit polimer, penyelidikan ini mempunyai beberapa objektif yang perlu dicapai. Antaranya ialah:

1. Menghasilkan elektrolit polimer yang baru menerusi teknik pencampuran antara dua bahan utama iaitu polimer sintetik dan polimer semulajadi.
2. Mengoptimumkan nisbah keserasian antara dua polimer tersebut supaya mempunyai sifat fizikal dan kimia yang baik.
3. Menghasilkan filem elektrolit polimer yang mempunyai nilai kekonduksian yang tinggi.
4. Menguji kesesuaian penggunaan filem elektrolit polimer sebagai bahan komponen elektrolit dalam bateri litium polimer sekunder.

BAB II

METODOLOGI PENYELIDIKAN

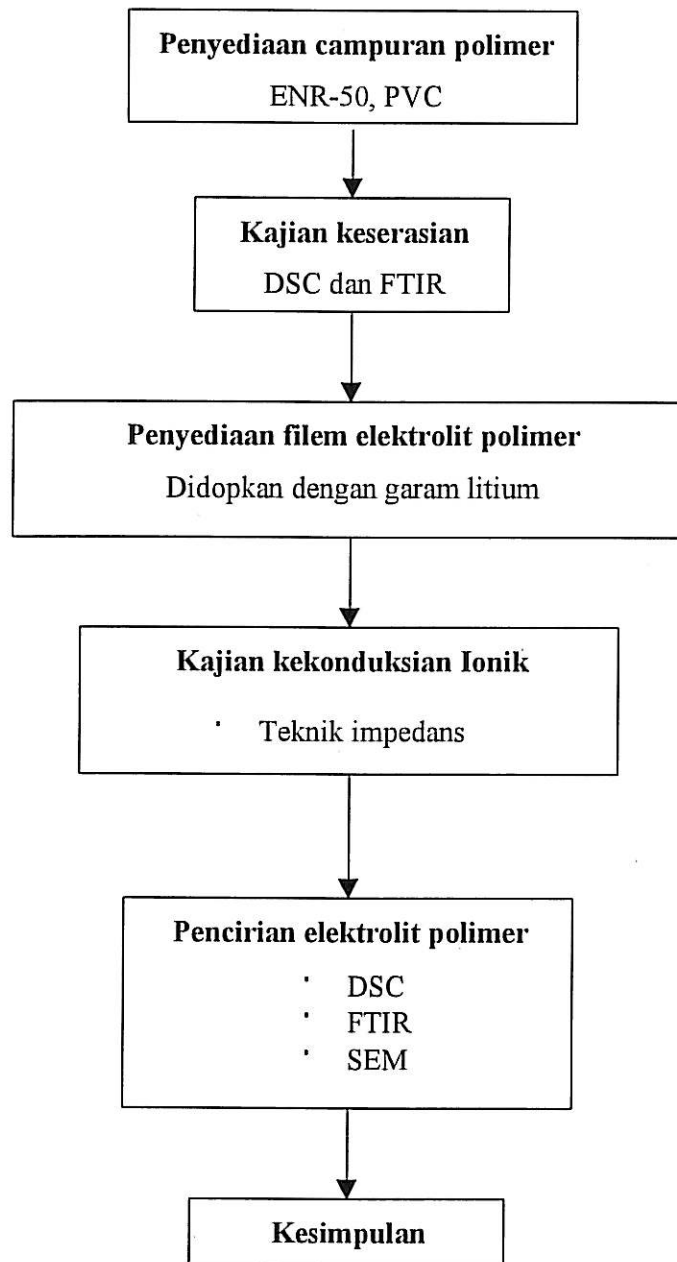
2.1 Pengenalan

Penyelidikan ini boleh dibahagikan kepada beberapa peringkat. Pada peringkat pertama, polimer sintetik seperti PVC dan polimer semulajadi seperti getah asli epoksi-50 (ENR-50) akan dicampurkan mengikut komposisi yang ditetapkan. Penyediaan campuran polimer adalah melalui teknik pemelarutan bahan polimer dalam tetrahidrofur (THF). Sampel yang siap disediakan akan dicirikan dengan teknik DSC. Teknik ini digunakan untuk mengkaji keserasian antara dua jenis polimer yang dicampur iaitu polimer jenis sintetik dan polimer semulajadi melalui pengesanan pada suhu peralihan kaca. Teknik FTIR turut digunakan dalam pencirian kumpulan berfungsi yang hadir dalam sesuatu campuran polimer tersebut.

Setelah mendapati komposisi yang serasi, pada peringkat kedua ialah melibatkan pendopan garam litium seperti litium perklorat (LiClO_4), dan litium triflat (LiCF_3SO_3) mengikut komposisi yang ditetapkan ke dalam campuran polimer. Teknik penuangan ke atas piring kaca akan digunakan dalam menghasilkan filem elektrolit polimer. Semua langkah penyediaan sampel dilakukan dalam keadaan bebas wap air dan oksigen.

Pada peringkat ketiga ialah melibatkan mengukur kekonduksian ionik bagi sampel yang disediakan. Kaedah spektroskopi impedans akan digunakan dalam

menentukan kekonduksian ionik bagi sampel yang disediakan. Pada peringkat keempat ialah melibatkan pencirian terhadap elektrolit polimer. Antara teknik yang digunakan ialah FTIR, SEM, dan DSC. Berikut adalah carta alir metodologi penyelidikan yang akan dilakukan.



Rajah 2.1 : Carta alir metodologi penyelidikan dilakukan.

2.2 Bahan Kimia

Polivinil klorida, (PVC) (BDH) dengan berat molekul $M_w \approx 100,000$ digunakan dalam penyediaan filem elektrolit polimer. Getah asli jenis epoksi-50 diperolehi dari Guthrie diguna sebagai bahan ko-polimer dalam penyediaan filem elektrolit polimer. Bahan pendopan seperti litium perklorat, (LiClO_4) (Aldrich), litium triflat, dan (LiCF_3SO_3) (Aldrich) digunakan. Tetrahidrofuran (THF), (BDH) digunakan sebagai pelarut bagi melarutkan polimer dan garam litium. Bahan pemplastik seperti metil format (MF) digunakan.

2.3 Penyediaan Elektrolit Polimer

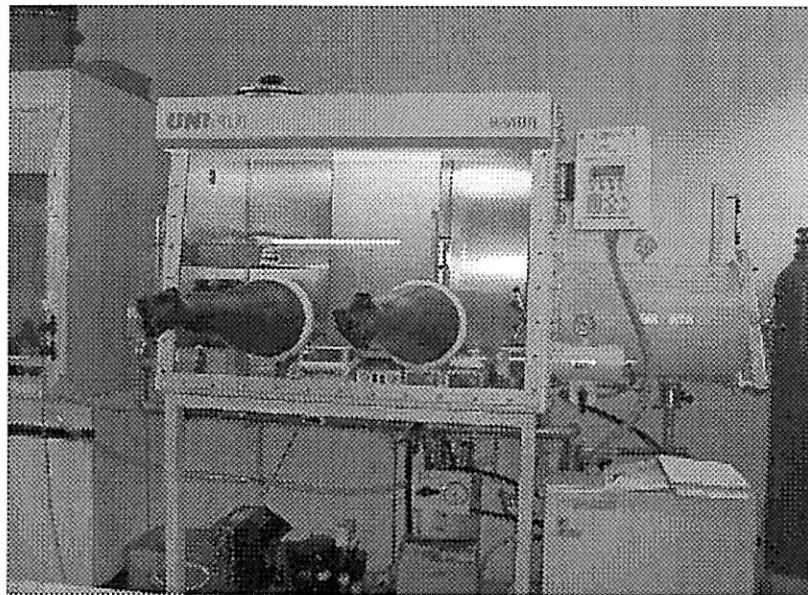
5 gram getah asli epoksi-50 dilarutkan dalam 500 mL THF. Larutan ini akan dikacau dengan pengacau magnet sehingga kesemua getah asli epoksi-50 larut. Larutan ini akan dijadikan sebagai larutan stok. Pada peringkat permulaannya, isipadu tertentu diambil daripada larutan stok iaitu larutan ENR-50 akan dilarutkan dengan kuantiti berat PVC yang ditetapkan. Jumlah kandungan berat sampel polimer elektrolit adalah 0.5g. Nisbah campuran polimer elektrolit telah ditetapkan seperti jadual berikut.

% PVC	% ENR-50
100%	-
90%	10%
80%	20%
70%	30%
60%	40%
50%	50%
-	100%

Jadual 2.1: Peratusan polimer elektrolit yang disediakan pada peringkat permulaan

Setelah kajian keseraian dilakukan terhadap sampel yang disediakan pada peringkat permulaan menepati kehendak penyelidikan maka seterusnya komposisi garam litium dan jenis garam litium akan ditimbang dan kemudiannya didopkan ke dalam larutan yang mengandungi PVC dan ENR-50. Larutan ini akan dikacau menggunakan pengacau magnet selama 24 jam sehingga larutan menjadi homogen. Larutan ini kemudian akan dituangkan ke dalam piring kaca dan dibiarkan kering dalam piring petri. Kesemua langkah penyediaan dilakukan dalam keadaan bebas wap air dan oksigen.

Dalam kajian ini, penyediaan sampel secara keseluruhannya dilakukan dalam *glove box*. Untuk menyediakan sampel yang baik adalah perlu memenuhi beberapa keadaan. Antaranya ialah memerlukan kelembapan yang rendah dan kandungan oksigen yang terkawal. Oleh itu, penyediaan sampel dalam *glove box* amatlah diperlukan. Berikut adalah gambar rajah *glove box* dimana kesemua sampel disediakan.



Rajah 2.2. *Glove box*

Sampel yang disediakan boleh diklasifikasi melalui dua kumpulan iaitu kumpulan elektrolit polimer yang didopkan dengan litium perklorat (LiClO_4)

sementara satu kumpulan lagi didopkan dengan litium triflat (LiCF_3SO_3). Berikut merupakan komposisi-komposisi elektrolit polimer yang disediakan.

Sampel	PVC (g)	ENR-50 (g)	MF (g)	LiClO_4 (g)
A	0.4	0.1	0.5	0.00
B	0.4	0.1	0.5	0.05
C	0.4	0.1	0.5	0.10
D	0.4	0.1	0.5	0.15
E	0.4	0.1	0.5	0.20
F	0.4	0.1	0.5	0.25
G	0.4	0.1	0.5	0.30
H	0.4	0.1	0.5	0.35

Jadual 2.2: Menunjukkan komposisi elektrolit polimer yang disediakan dengan mendopkan LiClO_4

Sampel	PVC (g)	ENR-50 (g)	MF (g)	LiCF_3SO_3 (g)
I	0.4	0.1	0.5	0.00
J	0.4	0.1	0.5	0.05
K	0.4	0.1	0.5	0.10
L	0.4	0.1	0.5	0.15
M	0.4	0.1	0.5	0.20
N	0.4	0.1	0.5	0.25
O	0.4	0.1	0.5	0.30
P	0.4	0.1	0.5	0.35

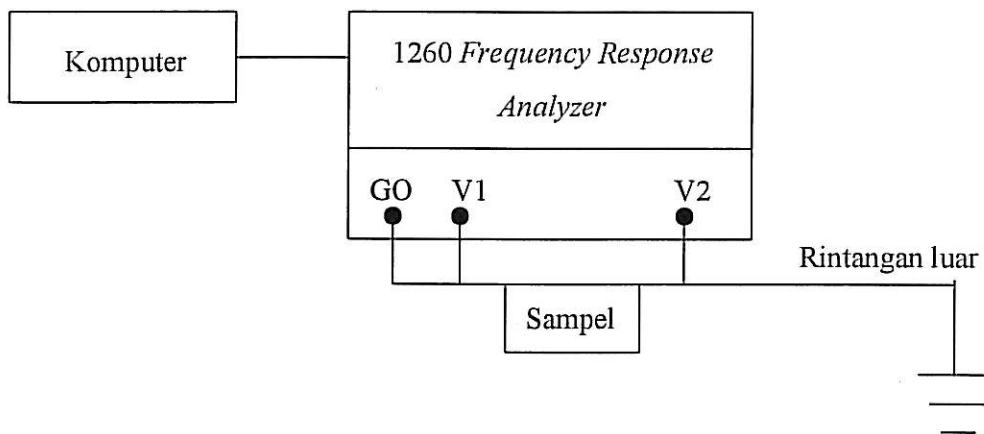
Jadual 2.3: Menunjukkan komposisi elektrolit polimer yang disediakan dengan mendopkan garam LiCF_3SO_3

2.4 Langkah Berjaga-jaga

Semasa penyediaan sampel, garam litium yang digunakan tidak boleh terdedah kepada udara kerana ia akan menyerap air. Maka proses penyediaan sampel dilakukan dalam *glove box*. Sementara itu, pengendalian THF dan PVC perlulah berhati-hati kerana bahan ini bersifat kasinogenik. Sampel yang terhasil bersifat hidroskopik maka proses pengendalian harus diambil perhatian yang serius. Sampel yang terhasil mudah terserap air dan tidak boleh terdedah di udara dalam tempoh yang lama. Sampel perlu disimpan dalam *dry box*.

2.5 Ujian Kekonduksian Ionik.

Dalam penyelidikan ini, kekonduksian ionik bagi sampel elektrolit polimer yang telah disediakan diukur dengan menggunakan alat *Frequency Response Analyzer (FRA)* yang berjenama Solatron .



Rajah 2.3: Lakaran peralatan *Frequency Response Analyzer (FRA)*

Sampel elektrolit polimer yang telah disediakan akan dipotong mengikut diameter pemegang sampel iaitu 2cm. Pemegang sampel ini diperbuat daripada besi tahan karat. Sampel yang telah dipotong diletak di antara dua pemegang sampel. Frekuensi yang digunakan dalam pengukuran ini disetkan pada julat 1Hz hingga

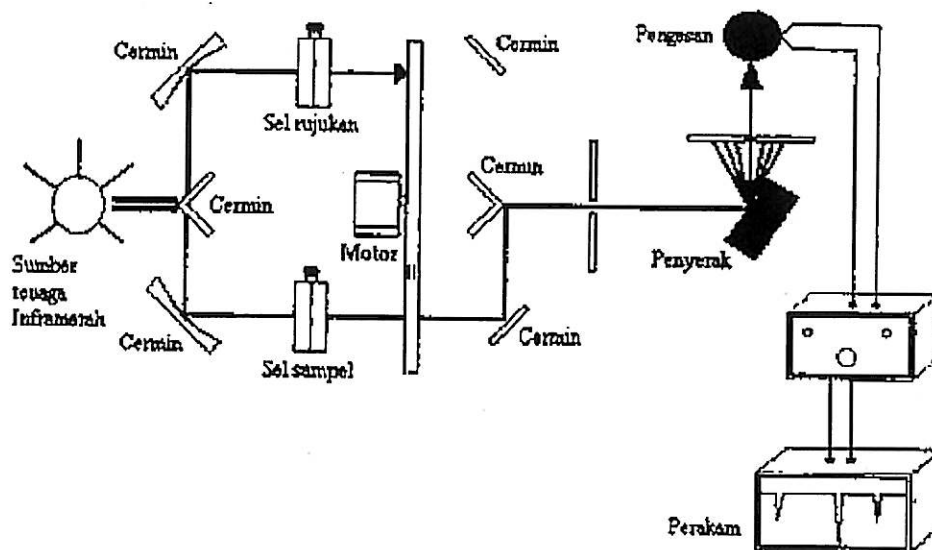
10^7 Hz. Analisis ini dilakukan pada suhu bilik. Data yang diperolehi akan dipamerkan dalam bentuk plot $-Z''$ lawan Z' .

2.6 Pencirian Sampel

Analisis pencirian terhadap sampel elektrolit polimer adalah menggunakan spektrometer infra merah Transformasi Fourier (FTIR), mikroskopi imbasan elektron (SEM) dan kalorimetri imbasan pembezaan (DSC).

2.6.1 Analisis Spektrometer Infra Merah Transformasi Fourier (FTIR)

Teknik pengukuran spektrum infra merah yang digunakan adalah berdasarkan sampel pepejal elektrolit polimer. Teknik pembalikan merupakan kaedah terbaik untuk mendapatkan spektrum infra merah bagi sampel pepejal seperti polimer elektrolit tanpa mengira ketebalan (Hasnah, 2000).



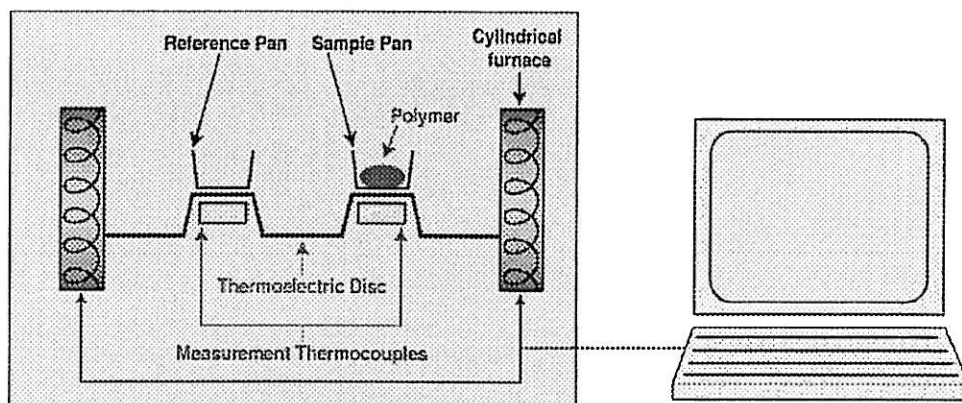
Rajah 2.4: Gambarajah skematik spektrofotometer inframerah

2.6.2 Analisis Mikroskopi Imbasan Elektron (SEM)

Analisis ini adalah bertujuan untuk melakukan pencirian terhadap morfologi keratan rentas, struktur permukaan, kehomogenan, amorfos atau kristiliti. Sebelum di imbas menggunakan SEM, sampel perlu disalut dengan emas menggunakan *SEM coating system* pada keadaan 2.4 kV dan tekanan 10 Pa. Mikroskop SEM yang digunakan adalah model Phillip XL 40. Sampel yang di imbasa menggunakan SEM dilakukan pembesaran dalam pelbagai iaitu antara 250x hingga 1000x (Hafiza, 2003).

2.6.3 Teknik Kalorimetri Imbasan Pembezaan (DSC)

Teknik yang digunakan untuk mengkaji kesan haba ke atas polimer adalah menggunakan kalorimetri imbasan pembezaan. Secara khususnya ianya adalah untuk menentukan suhu peralihan kaca (T_g). Polimer dalam fasa amorfos akan melembut pada suhu ini (Jan F. Rabek, 1980). Penggunaan polimer adalah berdasarkan sifat suhu peralihan kaca yang ditunjukkannya. Oleh itu mengkaji sifat T_g yang dimiliki oleh polimer adalah penting untuk menentukan penggunaannya yang lebih efektif. Kajian DSC terhadap sampel polimer elektrolit adalah pada julat suhu -70°C hingga 100°C dengan kadar 10°C per minit. Melalui teknik DSC, polimer akan dibekalkan dengan haba menggunakan peranti seperti di bawah.



Rajah 2.5: Gambarajah peranti yang digunakan dalam teknik DSC

BAB III

KEPUTUSAN DAN PERBINCANGAN

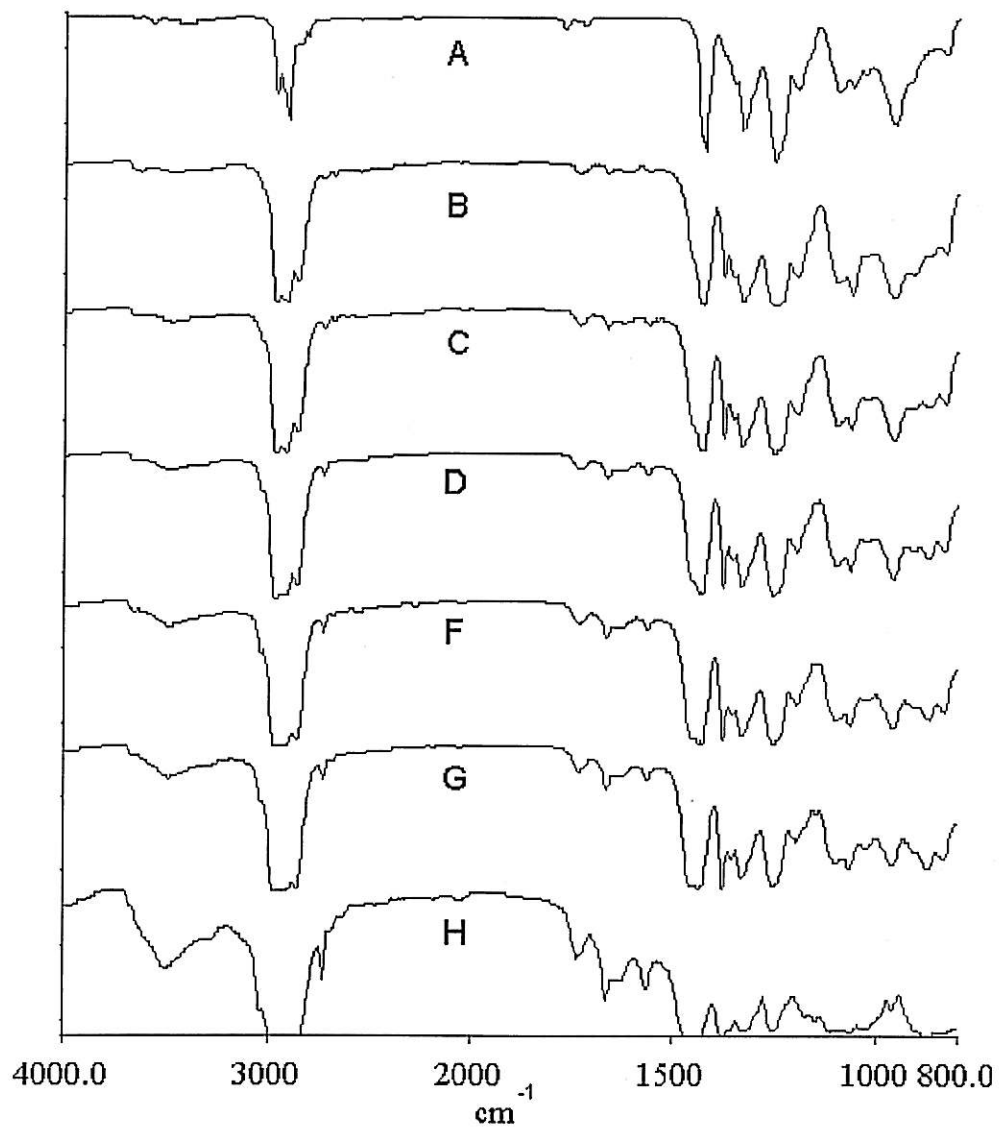
3.1 Pengenalan

Projek ini telah dibahagikan kepada beberapa peringkat. Pada peringkat pertama, kajian keserasian antara polimer sintetik dan polimer semulajadi dikaji dengan menggunakan teknik FTIR dan DSC. Kajian ini adalah penting pada peringkat permulaan kerana maklumat yang diperolehi akan dipilih dan seterusnya sampel yang baik akan didopkan dengan garam litium pada peringkat yang seterusnya. Setelah sampel elektrolit polimer yang didopkan dengan garam litium ditentukan, maka ujian kekonduksian ionik dilakukan terhadap sampel tersebut. Di samping itu, sampel tersebut turut akan dikaji dengan menggunakan teknik FTIR, SEM, dan DSC.

3.2 Kajian Keserasian Terhadap Elektrolit Polimer

Teknik FTIR digunakan untuk menentukan kehadiran kumpulan berfungsi bagi campuran polimer yang dihasilkan. Rajah 3.1 menunjukkan kehadiran kumpulan berfungsi bagi campuran polimer sintetik dan polimer semulajadi. Spektrum FTIR dimulakan dengan 0.5g PVC dan kemudiannya nisbah-nisbah PVC dan ENR -50. Antara puncak-puncak yang dihasilkan oleh PVC ialah (2973cm^{-1} : regangan asimetri

CH₂), (2911 cm⁻¹: regangan simetri CH₂), (1427cm⁻¹: bengkokan CH₂), (1352cm⁻¹: kibanan CH₂).



Rajah 3.1: Spektrum IR bagi campuran polimer

- | | |
|---------------------------|---------------------------|
| A: 100% PVC (0.5g) | D: 70% PVC dan 30% ENR-50 |
| B: 90% PVC dan 10% ENR-50 | F: 60% PVC dan 40% ENR-50 |
| C: 80% PVC dan 20% ENR-50 | G: 50% PVC dan 50% ENR-50 |
| | H: 100% ENR-50 (0.5g) |

Sementara bagi spektrum-spektrum FTIR yang mengandung campuran ENR-50 menunjukkan kewujudan kumpulan epoksi dengan regangan C-H pada 2963cm^{-1} . Puncak serapan pada nombor gelombang ini semakin jelas kelihatan apabila peratusan getah asli epoksi semakin tinggi. Kehadiran kumpulan C=C regangan adalah pada 1664cm^{-1} adalah semakin jelas apabila peratusan getah asli epoksi bertambah. Regangan kumpulan berfungsi bagi C-O epoksi (cis) turut kelihatan pada 875cm^{-1} yang semakin jelas kelihatan. Pada nombor gelombang 3483cm^{-1} menunjukkan bahawa wujudnya interaksi antara atom O dan atom H dan keamatan ini semakin kuat apabila kuantiti getah asli epoksi bertambah.

Teknik DSC digunakan pada peringkat pertama untuk menentukan suhu peralihan kaca (T_g) bagi sampel elektrolit polimer yang disediakan. Jadual berikut menunjukkan bahawa suhu peralihan kaca (T_g) yang diperolehi.

% PVC	% ENR-50	$T_g(^{\circ}\text{C})$	Sifat Fizikal Filem
100%	-	70°C	Tegap
90%	10%	40°C	Tegap
80%	20%	19°C	Tegap
70%	30%	-9°C	Kurang melekit
60%	40%	-15°C	Melekit
50%	50%	-25°C	Melekit
-	100%	-40°C	Sangat melekit

Jadual 3.1: Suhu peralihan kaca (T_g) diperolehi berdasarkan peratusan campuran PVC dan ENR-50

Berdasarkan kepada keputusan yang diperolehi elektrolit polimer yang mengandungi 50% ENR-50 dan 50% PVC mempunyai suhu peralihan kaca yang rendah iaitu -25°C . Namun begitu, sampel ini tidak boleh membentuk film yang tegap dan ia juga bersifat sangat melekit. Jadi sampel ini tidak dipilih dalam penyelidikan yang seterusnya. Sementara itu, bagi sampel yang mengandungi 70% PVC dan 30% ENR-50 menunjukkan suhu peralihan yang rendah iaitu -9°C tetapi filem elektrolit polimer yang terbentuk adalah bersifat melekit dan ia adalah susah untuk proses

pengendalian. Dalam penyelidikan ini, komposisi yang dipilih adalah 80% PVC dan 20% ENR-50 kerana sampel ini mempunyai sifat tegap dan tidak melekit walaupun suhu peralihan kacanya lebih tinggi di kalangan sampel yang disediakan.

Penambahan ENR-50 dengan kuantiti yang tertentu ke dalam PVC boleh menurunkan suhu peralihan kaca tetapi penambahan yang berlebihan boleh menyebabkan filem yang terbentuk bersifat melekit dan susah dipisahkan daripada piring kaca. Maka penambahan ENR-50 ke dalam PVC harus dioptimumkan dengan kehendak penyelidikan.

3.3 Kajian Kekonduksian Ionik

Setelah memperolehi peratusan campuran ENR-50 dan PVC yang memuaskan. Proses yang seterusnya adalah pendopan garam litium ke dalam campuran elektrolit polimer tersebut. Daripada kajian literasi, pendopan LiClO_4 dan LiCF_3SO_3 ke dalam elektrolit polimer boleh memberikan kesan kepada perubahan konduktiviti ionik. Maka, dalam penyelidikan ini garam litium yang dinyatakan tadi turut didopankan ke dalam elektrolit polimer yang terdiri daripada PVC dan ENR-50 bagi memberi kesan kepada konduktiviti ionik. Di samping itu, penambahan bahan pemplastik seperti metil format (MF) turut dilakukan bagi meningkatkan konduktiviti ionik.

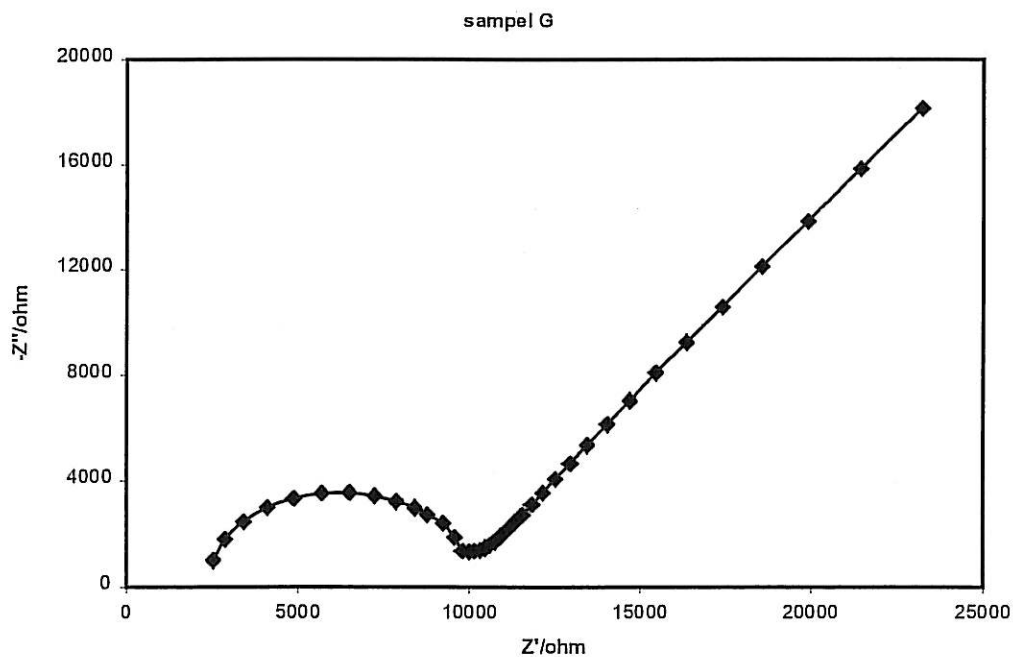
3.3.1 Kekonduksian Ionik bagi Elektrolit Polimer yang Didopkan LiClO_4

Faktor ketebalan suatu elektrolit polimer yang dihasilkan turut memberi kesan kepada nilai kekonduksian ionik. Dalam proses pembuatan bateri litium, elektrolit polimer harus senipis yang boleh dengan ketebalan 0.001mm hingga 0.01mm tetapi dengan syarat ia mesti mempunyai sifat mekanik dan sifat elastik yang baik. Jadual berikut menunjukkan ketebalan elektrolit polimer yang telah dihasilkan.

Sampel	PVC (g)	ENR-50 (g)	MF (g)	LiClO ₄ (g)	Ketebalan (mm)
A	0.4	0.1	0.5	0.00	0.058
B	0.4	0.1	0.5	0.05	0.073
C	0.4	0.1	0.5	0.10	0.083
D	0.4	0.1	0.5	0.15	0.075
E	0.4	0.1	0.5	0.20	0.100
F	0.4	0.1	0.5	0.25	0.090
G	0.4	0.1	0.5	0.30	0.120
H	0.4	0.1	0.5	0.35	0.150

Jadual 3.2: Ketebalan elektrolit polimer yang dihasilkan

Konduktiviti ionik bagi sampel elektrolit polimer telah dikaji menggunakan analisis A.C impedens dengan dua blok besi tahan karat dengan diameter 2 cm yang telah di bincangkan sebelum ini (seksyen 2.5). Gambar rajah 3.2 adalah menunjukkan plot impedens yang terpilih bagi sampel G yang telah didop dengan 60% LiClO₄ dalam campuran ENR-50 dan PVC dengan penambahan MF sebagai bahan pemplastik.



Rajah 3.2: Plot impedens bagi sampel G

Plot impedens di atas adalah menunjukkan terdapat suatu semi bulatan dan kemudian hujungnya diikuti dengan suatu puncak garis lurus. Bagi sampel G nilai konduktiviti ionik adalah 4.09×10^{-7} S/cm pada suhu 25 °C. Nilai kekonduksian dikira berdasarkan persamaan 1.3. Jadual berikut memaparkan nilai konduktiviti ionik bagi elektrolit polimer yang didopkan dengan komposisi LiClO_4 .

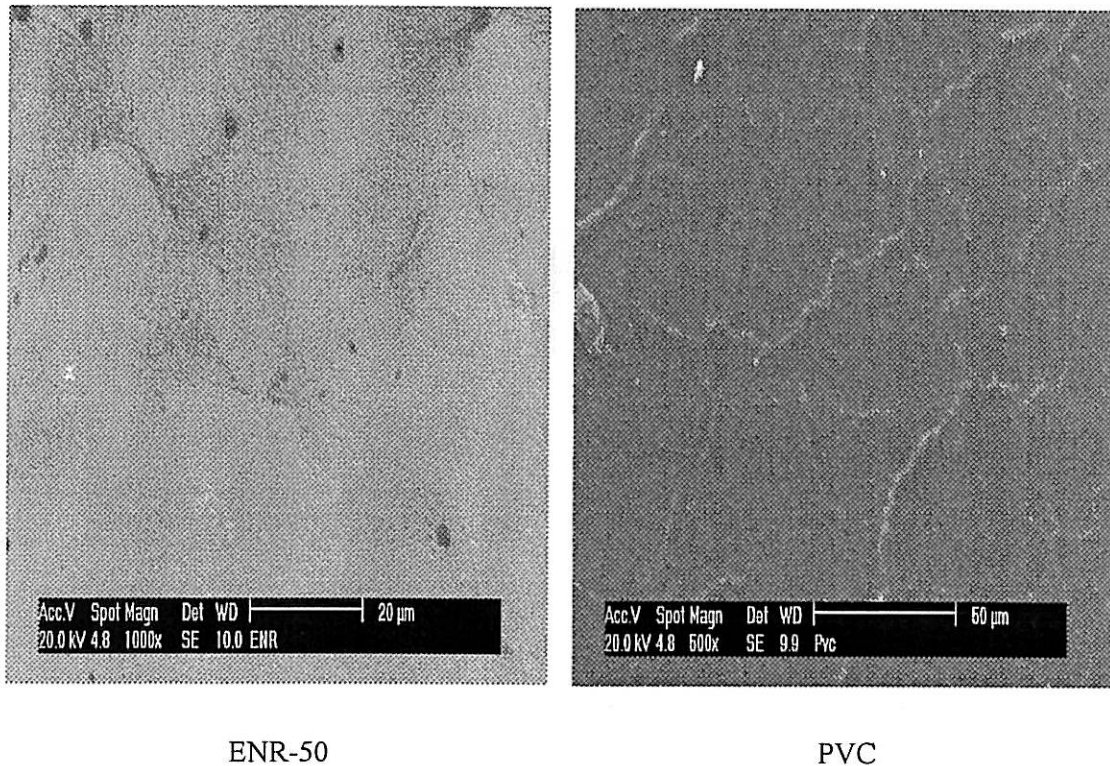
Sampel	Kekonduksian Ionik (S/cm)
A	7.71×10^{-13}
B	1.09×10^{-10}
C	5.00×10^{-11}
D	7.53×10^{-11}
E	1.69×10^{-8}
F	2.14×10^{-8}
G	4.09×10^{-7}
H	6.03×10^{-9}

Jadual 3.3: Nilai konduktiviti ionik bagi elektrolit polimer yang mengandungi LiClO_4

Elektrolit polimer yang telah didopkan dengan LiClO_4 telah menunjukkan nilai konduktiviti ionik. Dalam kajian ini, nilai konduktiviti yang diperolehi adalah rendah walau bagaimanapun masih dapat diperhatikan bahawa masih terdapat perubahan nilai konduktiviti berikutan daripada perubahan kandungan dopan LiClO_4 . Elektrolit polimer yang dihasilkan menunjukkan nilai konduktiviti ionik yang rendah adalah disebabkan oleh PVC dan ENR-50 masing-masing merupakan bahan yang tidak berkonduksi.

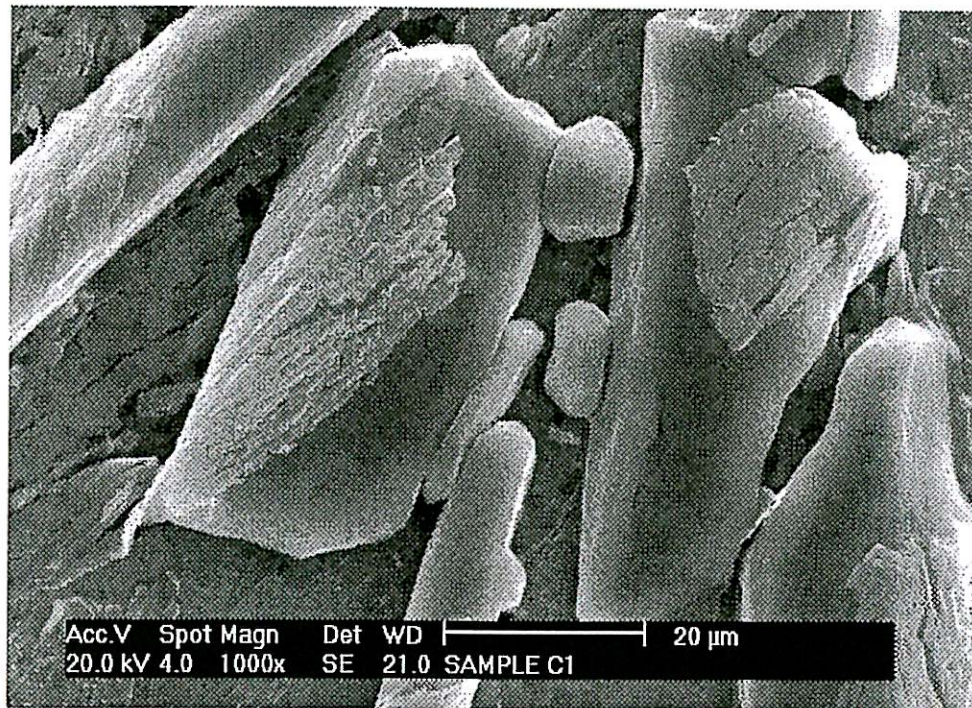
Nilai kekonduksian yang ditunjukkan oleh elektrolit polimer yang disediakan adalah bergantung kepada tahap kemampuan elektrolit polimer tersebut merangkapkan sebanyak yang boleh LiClO_4 yang telah didopkan. LiClO_4 akan berada di celah-celah PVC dan ENR-50. Daripada data yang diperolehi, sampel H menunjukkan penurunan nilai konduktiviti ioniknya walaupun kandungan LiClO_4 telah ditambahkan. Ini disebabkan oleh kuantiti LiClO_4 yang ditambahkan telah tepu dan

menyebabkan kesan pengumpulan garam berlaku. Kesan ini menyebabkan LiClO_4 berkumpul di suatu tempat dan proses pemindahan ion Li^+ telah berkurangan dan menyebabkan nilai konduktiviti ionik turut berkurang. Ini dapat dibuktikan dengan kajian SEM. Berikut adalah SEM bagi ENR-50 dan PVC masing-masing tanpa didopkan dengan sebarang garam litium.

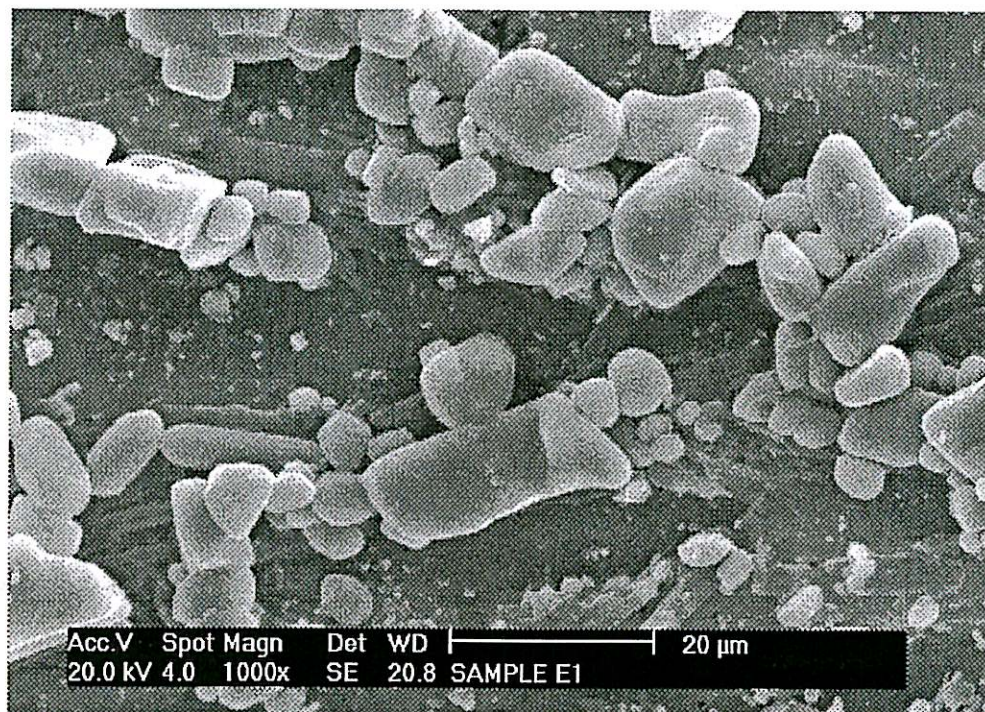


Rajah 3.3: SEM bagi ENR-50 dan PVC

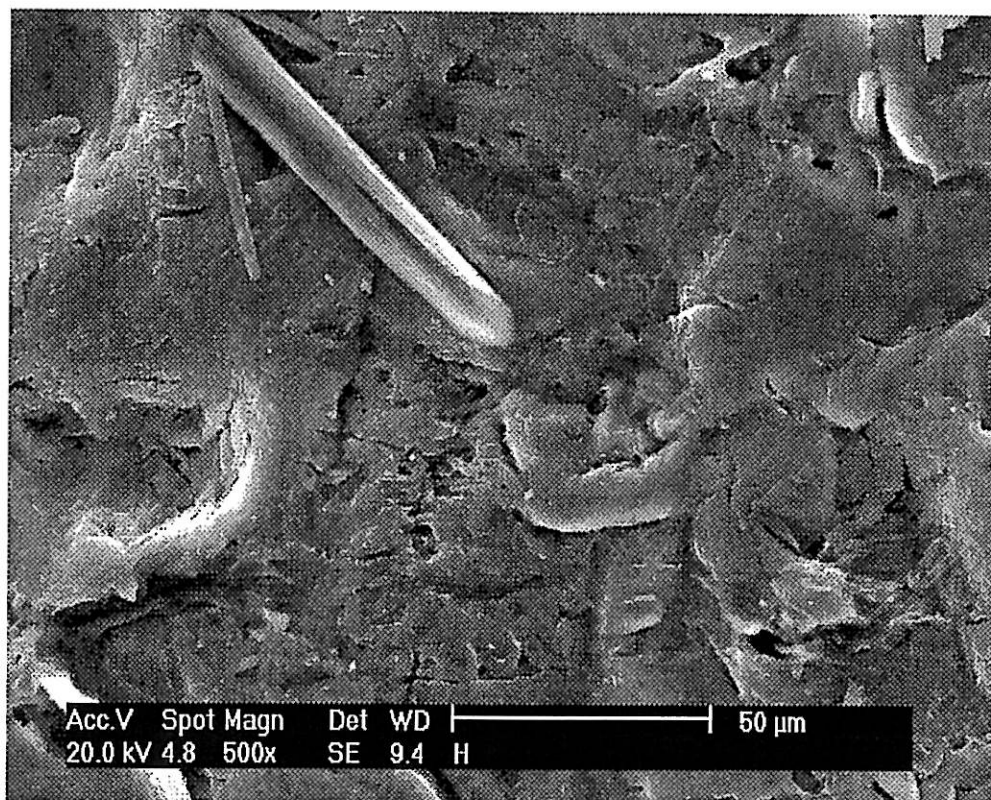
Rajah 3.3 di atas menunjukkan SEM bagi ENR-50 dan PVC sahaja dan ia adalah bebas daripada sebarang unsur garam litium. Perubahan morfologi permukaan dapat dilihat sekiranya LiClO_4 didopkan ke dalam campuran PVC dan ENR -50. Gambar rajah 3.4 menunjukkan sampel C yang didopkan dengan 20% LiClO_4 bersama 0.1g LiClO_4 ke dalam 0.5g campuran PVC dan ENR-50. Sementara bagi gambar rajah 3.5 menunjukkan 40% LiClO_4 telah didopkan ke dalam campuran PVC dan ENR-50. Bagi gambar rajah 3.6 pula menunjukkan sampel H yang didopkan dengan 70% LiClO_4 .



Rajah 3.4: SEM bagi sampel C dengan pembesaran 1000x



Rajah 3.5: SEM bagi sampel E dengan pembesaran 1000x



Rajah 3.6: SEM bagi sampel H dengan pembesaran 500 ×

Gambar rajah yang ditunjukkan adalah dipilih secara rawak bagi memberi gambaran yang jelas bagi menunjukkan kehadiran LiClO_4 . Daripada gambar rajah 3.4, 3.5 dan 3.6 dapat dilihat dengan jelasnya bahawanya kehadiran unsur-unsur LiClO_4 yang telah didopkan ke dalam campuran PVC dan ENR-50. Kesan pengumpulan garam turut dapat dilihat apabila peratusan LiClO_4 yang didopkan ke dalam campuran PVC dan ENR-50 meningkat. Kesan ini telah mengurangkan kekonduksian ionik bagi elektrolit polimer yang disediakan.

Keputusan bagi kekonduksian ionik turut disokong dengan keputusan DSC. Teknik DSC digunakan untuk menentukan suhu peralihan kaca bagi sampel elektrolit polimer. Berikut adalah jadual DSC bagi elektrolit polimer yang telah didopkan dengan LiClO_4 mengikut peratusan yang ditetapkan.

Sampel	Kekonduksian Ionik (S/cm)	Suhu Peralihan Kaca ($^{\circ}\text{C}$)
A	7.71×10^{-13}	-
B	1.09×10^{-10}	91.75
C	5.00×10^{-11}	91.77
D	7.53×10^{-11}	88.84
E	1.69×10^{-8}	93.01
F	2.14×10^{-8}	94.98
G	4.09×10^{-7}	74.76
H	6.03×10^{-9}	85.18

Jadual 3.4: Suhu peralihan kaca (T_g) bagi sampel yang didop dengan LiClO_4

Berdasarkan kepada jadual 3.4, keputusan suhu peralihan kaca yang diperolehi bagi sampel G mempunyai suhu peralihan kaca yang paling rendah dikalangan elektrolit polimer yang didopkan dengan LiClO_4 dengan nilai suhu 74.76°C . Suhu peralihan kaca yang rendah yang ditunjukkan oleh sampel G telah menyebabkan ia mempunyai nilai kekonduksian ionik yang tinggi berbanding dengan sampel yang lain. Menurut David Linden, semakin rendah nilai suhu peralihan kaca maka semakin tinggi kekonduksian ionik bagi suatu elektrolit polimer atau sebaliknya. Fasa seperti fasa kristal, fasa amorfus atau fasa kristal-amorfus yang dimiliki oleh elektrolit polimer turut memberi kesan kepada perubahan konduktiviti ionik. Fasa amorfus akan menunjukkan nilai konduktiviti yang tinggi berbanding dengan fasa kristal.

3.3.2 Konduktiviti Ionik bagi Elektrolit Polimer yang Didopkan LiCF_3SO_3

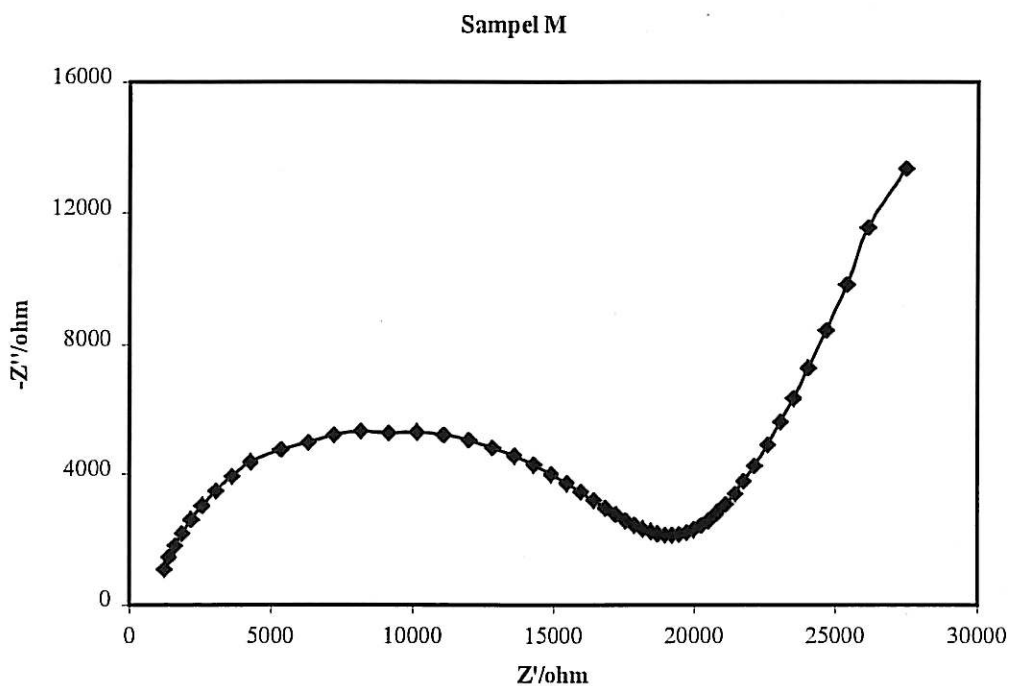
Jadual 3.5 menunjukkan ketebalan elektrolit polimer yang didopkan dengan LiCF_3SO_3 dalam penyelidikan ini. Semakin tebal elektrolit polimer yang dihasilkan maka semakin kurangnya kekonduksian ionik yang didapati. Jadi, penghasilan

elektrolit polimer dengan ketebalan yang sama adalah amat penting bagi mewujudkan keputusan yang munasabah dan boleh diterima.

Sampel	PVC (g)	ENR-50 (g)	MF (g)	LiCF ₃ SO ₃ (g)	Ketebalan (mm)
I	0.4	0.1	0.5	0.00	0.058
J	0.4	0.1	0.5	0.05	0.062
K	0.4	0.1	0.5	0.10	0.060
L	0.4	0.1	0.5	0.15	0.082
M	0.4	0.1	0.5	0.20	0.086
N	0.4	0.1	0.5	0.25	0.094
O	0.4	0.1	0.5	0.30	0.093
P	0.4	0.1	0.5	0.35	0.108

Jadual 3.5: Ketebalan elektrolit polimer yang didopkan LiCF₃SO₃

Gambar rajah 3.7 adalah menunjukkan plot impedens yang terpilih bagi sampel M yang telah didop dengan 50% LiCF₃SO₃ dalam campuran ENR-50 dan PVC dengan penambahan MF sebagai bahan pemplastik.



Rajah 3.7: Plot impedens bagi sampel M

Berdasarkan kepada plot impedens, nilai kekonduksian ionik bagi sampel M adalah $1.60 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$ pada suhu 25°C . Pengiraan kekonduksian ionik adalah berdasarkan kepada persamaan 1.3. Jadual 3.6 memaparkan nilai kekonduksian ionik bagi elektrolit polimer yang didopkan dengan komposisi LiCF_3SO_3 .

Sampel	Kekonduksian Ionik (S/sm)
I	7.7×10^{-13}
J	8.89×10^{-12}
K	1.87×10^{-8}
L	1.09×10^{-7}
M	1.40×10^{-7}
N	1.60×10^{-7}
O	1.58×10^{-7}
P	7.91×10^{-8}

Jadual 3.6: Nilai kekonduksian ionik bagi elektrolit polimer yang mengandungi LiCF_3SO_3

Berdasarkan kepada jadual 3.6, sampel M, sampel N dan sampel O telah menunjukkan nilai kekonduksian ionik yang hampir sama. Maka ini boleh disimpulkan bahawa peratusan LiCF_3SO_3 yang didopkan adalah pada paras yang optimum bagi elektrolit polimer yang terdiri daripada 0.4g PVC dan 0.2g ENR-50 serta 0.5g MF. Nilai kekonduksian ionik yang diperolehi daripada dopan LiCF_3SO_3 tidak begitu memberangsangkan. Ini juga disebabkan oleh PVC dan ENR-50 yang bersifat tidak berkonduksi. Pada masa sekarang, tabiat kekonduksian bagi LiCF_3SO_3 dalam elektrolit polimer masih tidak mempunyai penerangan yang tepat (Razali, 2001).

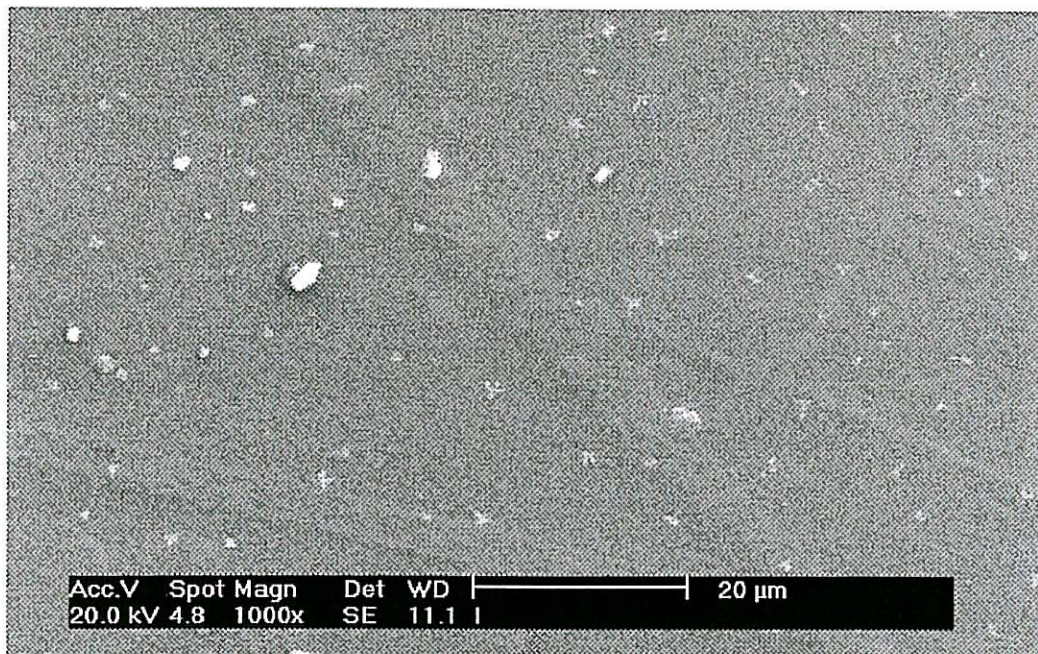
Untuk menjelaskan perubahan kekonduksian ionik yang berlaku pada elektrolit polimer yang didopkan dengan LiCF_3SO_3 , keputusan DSC turut dikaitkan. Berikut adalah keputusan DSC yang diperolehi.

Sampel	Kekonduksian Ionik (S/sm)	Suhu peralihan kaca ($^{\circ}\text{C}$)
I	7.7×10^{-13}	-
J	8.89×10^{-12}	98.61
K	1.87×10^{-8}	85.61
L	1.09×10^{-7}	80.12
M	1.40×10^{-7}	76.95
N	1.60×10^{-7}	72.11
O	1.58×10^{-7}	74.23
P	7.91×10^{-8}	83.87

Jadual 3.7: Suhu peralihan kaca (T_g) bagi sampel yang didop dengan LiCF_3SO_3

Daripada keputusan di atas, dapat disimpul bahawa suhu peralihan kaca yang rendah bagi elektrolit polimer akan menunjukkan nilai kekonduksian yang lebih tinggi. Suhu peralihan kaca bagi sampel N adalah pada 72.11°C dan nilai suhunya adalah rendah di kalangan elektrolit polimer yang didopkan dengan LiCF_3SO_3 . Maka sampel N mempunyai nilai konduktiviti yang tinggi berbanding dengan yang lain.

Kajian SEM turut dilakukan bagi melihat tahap kehomogenan dan kedudukan LiCF_3SO_3 dalam sampel elektrolit polimer yang dihasilkan. Berikut adalah gambar SEM bagi sampel J dan sampel N. Morfologi permukaan bagi sampel J berbeza kerana sampel J adalah terdiri daripada campuran PVC, ENR-50, MF dan 10% LiCF_3SO_3 . Kehadiran 10% LiCF_3SO_3 yang sedikit dalam sampel J telah menyebabkan LiCF_3SO_3 bertabur dengan sekata dalam elektrolit polimer. Sementara sampel N yang mengandungi 50% LiCF_3SO_3 menunjukkan struktur rangkaian yang sekata.



Rajah 3.8: SEM bagi sampel J dengan pembesaran 1000 ×



Rajah 3.9: SEM bagi sampel N dengan pembesaran 1000×

BAB IV

KESIMPULAN DAN CADANGAN

4.1 KESIMPULAN

Kajian polimer elektrolit sebagai bahan elektrolit dalam bateri litium cas semula adalah melibatkan satu kaedah yang penting iaitu kaedah spektroskopi impedans. Kaedah ini dapat menguji tahap kemampuan suatu polimer elektrolit menunjukkan sifat kekonduksian ioniknya. Daripada kajian yang dilakukan, beberapa kesimpulan dapat dibuat iaitu:

1. Mewujudkan teknik-teknik yang sesuai untuk menghasilkan filem elektrolit polimer yang mempunyai sifat elastik, nipis dan fleksibel berasaskan kepada campuran bahan getah asli, bahan polimer sintetik, bahan tak organik dan bahan organik.
2. Menghasilkan filem elektrolit polimer yang mempunyai nilai kekonduksian ionik sebanyak 10^{-7}S/cm pada peringkat ini.
3. Memperolehi maklumat tentang morfologi bagi filem elektrolit polimer yang dihasilkan menerusi kaedah-kaedah pencirian yang tertentu.

4.2 CADANGAN

Beberapa cadangan dikemukakan supaya penyelidikan yang seterusnya dapat memperolehi keputusan yang memberansangkan. Antaranya ialah:

1. Menggunakan polimer yang mempunyai suhu peralihan kaca yang rendah seperti PVdF, PEO dan PPO dalam penyediaan campuran elektrolit polimer dengan hos utama ENR-50. Ini disebabkan suhu peralihan kaca yang rendah bagi suatu polimer mempunyai nilai kekonduksian ionik yang tinggi berbanding dengan polimer yang mempunyai suhu kaca peralihan yang tinggi.
2. Menggunakan garam litium seperti $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, LiBF_4 dan LiAsF_6 sebagai bahan yang didopkan ke dalam matriks polimer elektrolit. Di samping itu, campuran komposisi antara garam yang berlainan turut dicadangkan supaya memberi kesan kepada kekonduksian ionik.
3. Menggunakan bahan pemplastik yang lain seperti PC, EC, DMC dan DEC turut disyorkan kerana bahan ini mempunyai nilai kekonduksian yang tinggi semasa dalam keadaan cecair.
4. Penambahan nano komposit seperti SiO_2 dan ZrO_2 turut dicadangkan supaya boleh meningkatkan kekonduksian ionik dengan cara meningkatkan keliangan dalam polimer elektrolit yang turut membolehkan garam litium melompat dengan mudah.

RUJUKAN

- Armand, M. B., Chabagno, J. M. and Duclot, M. (1978). "Second International Meeting on Solid Electrolytes." Scotland: St. Andrews. 6.5
- Edmonson, C. A., Wintersgill, M. G., Fontanella, J. J., Gerace, F., Scrosati, and Greenbaum, S. G. (1996). *Solid State Ionic*. **85**. 173-179.
- David Linden. (1995). "Handbook of Batteries", 2nd Ed., New York: McGraw-Hill. 36.13-36.17.
- Gauthier, M., Belanger, A., Kapper, B. & Vassort.(1989) "Solid Polymer Electrolyte Lithium Batteries." Dlm. Mac Callum J. R & Vincent C. A (pnyt). *Polymer Electrolyte Review*. 2nd Ed. London: Elsevies Applied Sciences. 138-172
- Gray, F. M. (1987). "Polymer Electrolyte Review." London: Elsevier Applied Sciences. 139-172.
- Gray, F. M. (1990). "Conductance and Conductivity Species in A Amorphous Polyether-LiClO₄ System At Very Low Salt Concentration." *Solid State Ionics*. **40/41**. 637-640.
- Gray, F. M. (1991). "Solid Polymer Electrolyte, Fundamentals and Technological Application." New York: Vch Publishers. Inc.
- Holliday, L. (1975). *Ionics Polymers*, London: Applied science Publishers Ltd.

Hasnah Mat Sirat, Zakaria Bahari, Muhammad Sum Idris dan Feridiah Ahmad (2000).

“Kimia Organik : Tajuk Khas.” Edisi Pertama Universiti Teknologi Malaysia

Jan F. Rabek. (1980) “Experimental Methods in Polymer Chemistry.” The Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden

Langmaier, J., opekar, F. and samec, Z. (1997). “Amperometric Solid State NO₂ Sensor Based on Plasticized PVC Matrix Containing A Hydrophobic Electrolyte.” *Sens. Actuators. B* **41**. 1-6.

Razali Idris, Glasse, M. D., Latham, R. J., Linford, R. G. and Schlindwein, W. S. (2001). “Polymer Electrolyte Based On Modified Natural Rubber for Use In Rechargeable lithium Batteries.” *Power Sources*. **94**. 206-211.

Sekhon, S. S., Pradeep and Agnihotry, S. A. (1998). “Fast Ion Conducting Lithium Electrolyte Gelled with PMMA.” *Proceeding of The 6th Asean Conference on Ionic.* Singapore: World Scientific. 217-222.

Vincent, C. A. (1989). “Some Effects of Ion-polymer and Ion-ion Interaction on Charge Transport in Polymer Electrolyte.” *Polymer prep*. **30**, 422-423.

Vincent, C. A. (1992). “Polymer Electrolyte: New Materials for Applied Electrochemistry.” *Chemistry and Industry*. **16**. 602-604.

Wright, P. V., Parker, J. M. and Fenton, D. E. (1975). *Polymer*. **14**, 589.